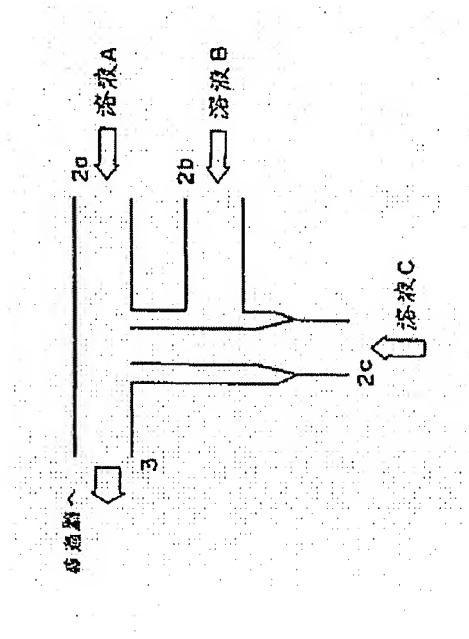


**PRODUCTION OF HYDROXYAPATITE****Publication number:** JP63170205**Publication date:** 1988-07-14**Inventor:** SUZUKI OSAMU; MATSUDA YASUHIRO**Applicant:** JGC CORP**Classification:****- international:** C01B25/32; C01B25/00; (IPC1-7): C01B25/32**- european:****Application number:** JP19870001877 19870109**Priority number(s):** JP19870001877 19870109[Report a data error here](#)**Abstract of JP63170205**

**PURPOSE:**To obtain the title stoichiometrical hydroxyapatite in high yield, by introducing a calcium salt soln., a phosphate soln., and an alkaline soln. into a mixer, and discharging the reaction product from an outlet. **CONSTITUTION:**The calcium salt soln., phosphate soln., and alkaline soln. as the raw materials for hydroxyapatite are simultaneously introduced into the soln. mixer 1 respectively from one inlet 2a of a double pipe, the other inlet 2b of the double pipe, and an inlet 2c. The alkaline soln. is allowed to simultaneously react with the solns. of the calcium salt and phosphate. The obtained reaction product is discharged from an outlet 3, and hydroxyapatite is obtained. Besides, other metallic salts (the salts of Pb, Ba, Sr, Cd, Zn, Ni, Mg, Na, K, and Al) are partly mixed into the calcium salt, and the reaction products having various properties can be obtained.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-170205

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)7月14日

C 01 B 25/32

7508-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ヒドロキシアパタイトの製造方法

⑯ 特 願 昭62-1877

⑰ 出 願 昭62(1987)1月9日

⑱ 発 明 者 鈴木 治 宮城県仙台市旭ヶ丘2丁目49-28 旭日荘10号室  
⑲ 発 明 者 松田 泰宏 宮城県泉市向陽台3丁目25-8  
⑳ 出 願 人 日揮株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号  
㉑ 代 理 人 弁理士 伊東 辰雄 外1名

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

ヒドロキシアパタイトの製造方法

### 2. 特許請求の範囲

1. ヒドロキシアパタイトの原料であるカルシウム塩溶液とリン酸塩溶液とアルカリ溶液とを各々の流入口より溶液混合器に導入して混合し、得られた反応生成物を流出口より導出することを特徴とするヒドロキシアパタイトの製造方法。

2. 前記カルシウム塩溶液および／またはリン酸塩溶液に予めアルカリ溶液を加えてから各溶液が各々の流入口から導入される特許請求の範囲第1項記載のヒドロキシアパタイトの製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明はヒドロキシアパタイトの製造方法に関し、詳しくはヒドロキシアパタイト原料であるカルシウム塩溶液とリン酸塩溶液とアルカリ溶液とを各々の流入口より溶液混合器に導入し、混合して反応させた後、得られる反応生成物を流出口か

ら導出して、化学量論比のヒドロキシアパタイトを高い収率で得られる、連続的な製造方法に関する。

#### [従来技術]

ヒドロキシアパタイトの合成法としては、①乾式法、②湿式法、③水熱法、④固体-水系法等に大別することができる。

①の乾式法では、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{CaHPO}_4$ 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 等を水蒸気中 800℃以上での高温で固相反応させて得られるものである。

③の水熱法では、 $\text{CaHPO}_4$ をオートクレーブ中で 300℃以上、かつ数百気圧下で長時間反応させ、大きな結晶を得るものである。

④の固体-水系法では、 $\text{CaHPO}_4$ と $\text{CaCO}_3$ から溶解度の小さいヒドロキシアパタイトを析出させる方法である。

しかしながら、①、③の場合には、高温高圧に耐える反応容器が必要となり、④では反応を完了させ、収率を上げるためには高温かつ長時間を要する。一方、②の湿式法では従来、一方注加法が、

採られ、そのため、 $\text{Ca} / \text{P} = 1.67$  の化学量論比の結晶を得ることは困難であり、それを克服するために、 $\text{pH}$  の範囲を限定して行ったりしている。

また、前記従来技術①～④の方法は、いずれもバッチ生産となり、製造規模に応じた反応容器が必要となり、そのバッチ毎の生成物の性状にも差異が現れやすいという欠点がある。

更に従来の湿式法では、 $\text{Ca} / \text{P}$  比を調整するためにアンモニア水等のアルカリ源の仕込比で操作するが、反応時の  $\text{pH}$  により、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の析出速度あるいは  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  の析出速度が大きくなり、反応開始時と終了時の間で析出物の  $\text{Ca} / \text{P}$  比が異ってくる。結果として、異なる  $\text{Ca} / \text{P}$  比のヒドロキシアパタイトの混合物を得ていることになり、均一化を図るために、熟成、煮沸等を行なっている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、かかる従来技術の問題点に鑑み、均質かつ高品質なヒドロキシアパタイトを工業的規

模で連続的に製造する方法を提供することにある。

すなわち、化学量論比  $\text{Ca} / \text{P} = 1.67$  となる、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  で表されるヒドロキシアパタイトを連続的にかつ安定して製造することにある。

〔問題点を解決するための手段および作用〕

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、ヒドロキシアパタイト原料であるカルシウム塩溶液とリン酸塩溶液とアルカリ溶液とを溶液混合器に各々の流入口から導入し、各々の溶液を混合して反応させた後、得られる反応生成物を流出口から導出することによって、上記目的が達成されることを知見して本発明に到達した。

本発明において使用するヒドロキシアパタイト原料であるカルシウム塩としては、硝酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、酢酸カルシウム等の塩が挙げられ、リン酸塩としては、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、第三リン酸アンモニウム等が挙げられる。

また、アルカリ溶液としては、カルシウム塩ま

たはリン酸塩の種類によって適宜選択されるが、アンモニア水、重炭酸アンモニウム溶液、炭酸ナトリウム溶液またはこれらの混合溶液等が適宜用いられる。なお、カルシウム塩の中に一部、他の金属塩 ( $\text{Pb}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Al}$  の塩) を混合することにより、種々の性状の反応生成物を得ることもできる。

以下、本発明を図面にに基づき具体的に説明する。

第1図および第2図は、本発明のヒドロキシアパタイトの製造方法の一実施例をそれぞれ示す概略図であり、1は溶液混合器、2a～2cはそれぞれ流入口、3は流出口を示す。

第1図において、アルカリ溶液は溶液混合器1の流入口2aより導入され、リン酸塩およびカルシウム塩の溶液は、2重管である流入口2bおよび2cより同時に導入され、アルカリ溶液とカルシウム塩およびリン酸塩の溶液が同時に反応するように調整されている。

また、第2図は、予めカルシウム塩および/またはリン酸塩の溶液にアルカリ溶液を混合した場

合に使用することができる溶液混合器である。

このように、本発明で用いる溶液混合器1は、複数の流入口2と1つの流出口3とを有するが、その形状は、第1図および第2図に示されるように任意であり、アルカリ溶液とカルシウム塩またはリン酸塩の溶液の添加順序、稀釈率、流速等を考慮して任意の形状のものが採用される。

本発明においては、第1図および第2図に示されるような任意の形状の溶液混合器1を用い、しかもアルカリ溶液やカルシウム塩またはリン酸塩の溶液の稀釈率、濃度、流速等を調整し、その設定条件を維持することによって、生産規模の大小に拘わらず、所望の反応生成物(生成沈殿物)を得ることができる。例えば、 $\text{Ca} / \text{P} = 1.67$  となるように調整されたカルシウム塩の溶液とリン酸塩の溶液とを、適度に濃度調整されたアルカリ溶液の流れの中で混合させて受容器の中に導くか、あるいはそのまま濾過器に導いて濾過を行ない、 $\text{Ca} / \text{P} = 1.67$  の生成物を連続的に得ることができるものである。さらに、 $\text{Ca} / \text{P} = 1.67$  の

組成のもののみならず、カルシウム塩の濃度あるいはその送液速度またはリン酸塩の濃度あるいはその送液速度を変えた後、アルカリ溶液の濃度あるいは流速を調整することで、Ca / P 比は容易に変えることが可能である。

また、溶液混合器 1 のアルカリ溶液やカルシウム塩またはリン酸塩の溶液が混合される場所に、バフ板、グラスフィルタ、スリット等を設けて乱流を生じさせれば、アルカリ溶液やカルシウム塩またはリン酸塩の溶液の混合を効率良く行うことができ、溶液混合器 1 の形状をコンパクトなものにすることができる。

このように、溶液混合器 1 中でアルカリ溶液とカルシウム塩またはリン酸塩の溶液が混合され、反応生成物（生成沈澱物）が得られる。この反応生成物は、流出口 3 より導出され、これを濾過器上に導き濾過が行なわれる。次いで、通常の方法によって洗浄、乾燥することによりヒドロキシアパタイトが得られる。

このようにして得られたヒドロキシアパタイト

により微粉化した。

得られた反応生成物の Ca / P 比を測定した結果、1.67 であり、また濾液にはカルシウム、リンともに漏れはなかった。

#### 実施例 2

第 1 図に示す溶液混合器 1 を用いて実施例 1 とまったく同様にヒドロキシアパタイトを製造した。アンモニアを 1.1 モル、リン酸第二アンモニウムを 1.0 モル、Ca (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を 1.5 モルとした以外は、実施例 1 とまったく同じ条件で混合した。

得られた反応生成物の Ca / P 比を測定した結果、1.5 であり、また濾液にはカルシウム、リンともに漏れはなかった。

#### 実施例 3

B 溶液としてリン酸第二アンモニウム 1.5 モルを含む溶液に、予めアンモニア 1.1 モルを混合して 1500 ml とした以外は実施例 1 とまったく同様に行い、アンモニア 6.3 モルを含む溶液 1500 ml を A 溶液、硝酸カルシウム 2.925 モルを含む溶液 1500 ml を C 溶液として混合を行った。

は、均質でしかも高品質である。従って、本発明により得られたヒドロキシアパタイトは、バイオセラミックス用材料等として均質な性状が要求される用途に対して好適なものとなる。

#### 〔実施例〕

以下、実施例に基づき本発明をさらに具体的に説明する。

#### 実施例 1

第 1 図に示す溶液混合器 1 を用いてヒドロキシアパタイトを製造した。

アルカリ溶液として、アンモニア 1.25 モルを含む A 溶液 1500 ml、リン酸第二アンモニウム 0.9 モルを含む B 溶液 1500 ml、硝酸カルシウム 1.5 モルを含む C 溶液 1500 ml をそれぞれ調製した。

この溶液 A、B、C を第 1 図に示す溶液混合器 1 の流入口 2 a、2 b、2 c から、室温（約 20℃）下、連続的に 15 分間でそれぞれ導入し、反応生成物（沈澱生成物）を得た。この反応生成物を反応と平行して濾過器上に導き濾過を行ない、洗浄、濾過を繰り返した後、熱風乾燥し、次いで粉砕機

で得られた反応生成物の Ca / P 比を測定した結果、1.95 であり、また濾液にはカルシウム、リンともに漏れはなかった。

これらの実施例 1～3 の結果を纏めると第 1 表のようになる。

第 1 表

実施例	A 溶液	B 溶液	C 溶液	Ca / P 比
実施例 1	NH <sub>3</sub> 1.25 モル	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 0.9 モル	Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1.5 モル	1.67
実施例 2	NH <sub>3</sub> 1.1 モル	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 1.0 モル	Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1.5 モル	1.5
実施例 3	NH <sub>3</sub> 6.3 モル	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 1.5 モル NH <sub>3</sub> 1.1 モル	Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2.925 モル	1.95

#### 〔発明の効果〕

以上説明したように、溶液混合器を用いる本発明のヒドロキシアパタイトの製造方法によれば、

次の効果を有する。

①従来、困難とされていた化学量論比  $Ca/P = 1.67$  のものが容易に得られる。

②量の大小に拘わらず連続的に安定して得られ、しかも組成に再現性を有する。

③反応機器として溶液混合器以外は汎用のもので間に合い、特に専用のものを必要としない。

④目的に応じて  $Ca/P$  比を任意に設定して合成ができる。

従って、本発明によれば、均一かつ高品質なヒドロキシアパタイトを工業的規模で連続的に製造することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のヒドロキシアパタイトの製造方法の一実施例を示す概略図、

第2図は、本発明の他の実施例の概略図である。

1：溶液混合器、

2a～2c：流入口、

3：流出口。

